Ueber

einige Azoline der Anissäurereihe.

Ueber das

Binaphtylenthiophen und das Trinaphtylenbenzol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 2. December 1893

von

Paul Rehländer

aus Berlin.

Opponenten:

Herr stud. rer. techn. C. Nowack.
Herr cand. phil. M. Fiebelkorn.
Herr Dr. phil. L. Michaelis.

Berlin 1893.
A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstr. 45-46

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

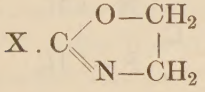
https://archive.org/details/IA41535707_0252

Ueber einige Azoline der Anissäurereihe.

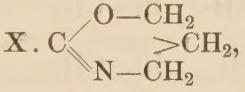
Der erste Teil der vorliegenden Arbeit handelt von einigen Oxazolinen, Pentoxazolinen, Thiazolinen und Penthiazolinen, die sich von der Anissäure ableiten.

Die Gruppe der Oxazoline und Pentoxazoline, deren Constitution durch folgende Formeln ausgedrückt wird

Oxazolin

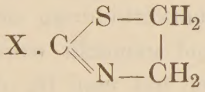


Pentoxazolin

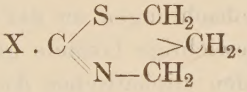


unterscheidet sich in ihrer Entstehungsweise und in ihrem Verhalten nur wenig von den Thiazolinen und Penthiazolinen, welche eine durchaus entsprechende Constitution besitzen:

Thiazolin



Penthiazolin

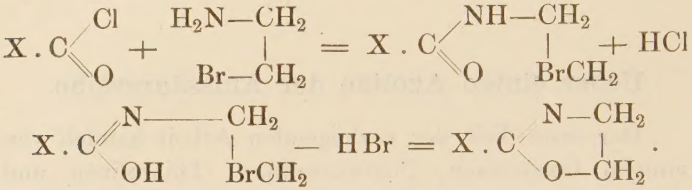


Das Sauerstoffatom im Oxazolinmolekül hat, wie die Formeln erkennen lassen, dieselbe Funktion, wie das Schwefelatom im Thiazolin; dass aber durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom der Charakter einer Verbindung nur wenig verändert wird, sehen wir an den Säuren und Thiosäuren, den Alkoholen und Thioalkoholen, und vielen anderen Verbindungen dieser Art.

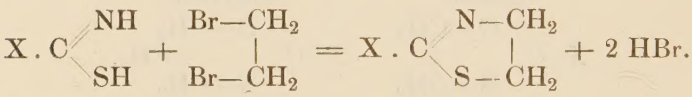
Die Oxazoline und Pentoxazoline gewinnt man, wie Gabriel[1]) gezeigt hat, durch Abspaltung von Brom-

[1]) Gabriel, Berichte XXII, 2220; XXIII, 157, 2439.

wasserstoff aus β- resp. γ-bromalkylierten Amiden, welche letzteren man durch Wechselwirkung von Säurechlorid und Bromalkylamin erhält. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



Zur Darstellung der Thiazoline lässt man die Thiamide auf Alkylenbromide wirken[1]), wobei ebenfalls zwei Moleküle Halogenwasserstoff austreten:



Hierbei reagieren die Amide sowohl, wie die Thiamide anscheinend in der tautomeren Form der Imidsäuren resp. Thioimidsäuren. Für das Bestehen dieser tautomeren Form bei den Amiden der aromatischen Reihe sind namentlich von Tafel und Enoch[2]) auf Grund ihrer Beobachtungen an der Silberverbindung des Benzamids gewichtige Gründe geltend gemacht worden.

Bei den aliphatischen Amiden hat man für das Auftreten dieser zweiten Form noch keine sicheren Anzeichen gefunden; anscheinend ist sie hier labiler, als in der aromatischen Reihe, womit auch im Einklang stehen würde, dass die oben angeführte Darstellung der Oxazoline bei den aromatischen Säureamiden wesentlich glatter verläuft, als bei den aliphatischen.

Die Existenz dieser Pseudoform bei den Thiamiden ist bereits ziemlich sicher festgestellt. Schon

[1]) Gabriel, Berichte XXIII, 158.

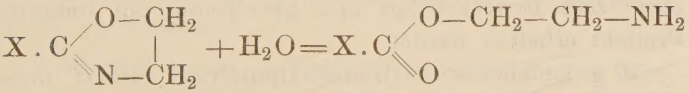
[2]) Tafel und Enoch, Berichte XXIII, 103.

Hantzsch hat gezeigt[1]), dass sie auf Chloraceton als Thioimidsäuren unter Bildung eines Thiazols wirken.

Weitere Gründe für die Richtigkeit der Thioimidformel bietet das Verhalten der Thioanilide.[2])

Die Oxazoline und Thiazoline werden von Halogenwasserstoffsäure in gleicher Weise verändert; nur in ihrer Beständigkeit zeigt sich hier ein Unterschied. Während die Oxazoline mit überschüssiger Salzsäure schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade das halogensubstituierte Amid zurückbilden, bedarf es bei den Thiazolinen einer bedeutend höheren Temperatur, wobei dann die Spaltung weiter bis zur Säure und dem Amidoalkylmerkaptan geht[3]).

Die geringere Beständigkeit der Oxazoline im Vergleich mit den Thiazolinen zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Wasser. Die wässerigen Lösungen der Thiazolinsalze können unverändert eingedampft werden; die Oxazolinsalze dagegen addieren unter diesen Umständen ein Molekül Wasser, welches sich, wie Gabriel und Heymann nachgewiesen haben[4]), der nachstehenden Gleichung gemäss anlagert:



Auf Veranlassung des Herrn Prof. Gabriel habe ich, von der Anissäure ausgehend, einige neue Azoline dargestellt; dieselben entsprechen, wie die vorliegende Arbeit zeigen wird, in Bildungsweise und Verhalten den bereits bekannten Gliedern dieser Gruppe.

[1]) Hantzsch, Ann. 250, 257.
[2]) Wallach, Berichte XXI, 1590.
[3]) Pinkus, Inaugural-Dissertation, Berlin 1893.
[4]) Gabriel und Heymann, Berichte XXIII, 2497.

Experimenteller Teil.

A. Oxazoline und Pentoxazoline.

I. Ausgangsmaterialien.

1) β-Bromäthylaminbromhydrat, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH_2$, HBr.

Zur Bereitung des für die folgenden Versuche nötigen β-Bromäthylaminbromhydrats wurde das Verfahren von Gabriel[1]) etwas modificiert, in der Weise, dass zu der angewandten Bromwasserstoffsäure eine gleiche Menge Eisessig hinzugefügt wurde; hierdurch konnte die Umsetzung bei niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit bewerkstelligt und gleichzeitig ein reineres Produkt erhalten werden.

50 g käufliches β-Bromäthylphtalimid erhitzt man mit 50 ccm Bromwasserstoff ($s = 1{,}49$) und 50 ccm Eisessig im Rohr 2 Stunden auf 160—170°. Der nur sehr wenig braun gefärbte Rohrinhalt wird mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und die hierbei ausfallende Phtalsäure abgesaugt. Unter sorgfältiger Fernhaltung von Staub wird das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf ein Viertel eingeengt und abgekühlt. Die sich strahlenförmig ausscheidenden Krystalle saugt man ab und wäscht sie mit wenig eiskaltem Wasser. Aus dem Filtrat erhält man bei gleicher Behandlung eine zweite

[1]) Gabriel, Ber. XX, 2224; XXI, 566.

Menge reinen Bromhydrats. Die dann zurückbleibende Lösung dampft man völlig zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus wenig absolutem Alkohol um, wodurch man ein noch ziemlich reines Produkt erhält.

Im Besitze grösserer Mengen reinen β-Bromäthylaminbromhydrates habe ich zunächst einige Versuche zur Darstellung von Vinylaminsalzen angestellt; es gelang mir, nach dem unten beschriebenen Verfahren ein neues, haltbares Vinylaminsalz in guter Ausbeute zu erhalten.

Es ist das

Saure Vinylaminoxalat.

Vor einiger Zeit hat Gabriel aus dem β-Bromäthylaminbromhydrat mittelst Silberoxyd und Kaliumhydrat das Vinylamin dargestellt[1]). Es wurden damals lediglich das Pikrat und das Chloroplatinat rein gewonnen; die anderen Salze, z. B. Chlorhydrat, Bromhydrat, zeichneten sich durch grosse Zersetzlichkeit aus. Das von mir dargestellte saure Vinylaminoxalat ist dagegen sehr beständig; selbst nach wochenlangem Stehen war es unverändert geblieben. Es ist in folgender Weise zu erhalten:

1 Molekül reines β-Bromäthylaminbromhydrat wird in warmem absoluten Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit einer kalten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat versetzt. Nachdem das Gemisch 15 Stunden bei Zimmertemperatur (20°) verschlossen gestanden hat, destilliert man dasselbe im luftverdünnten Raum bei 30—32° in eine gut gekühlte Vorlage, welche eine Lösung von wasserfreier Oxalsäure (3 Moleküle) in absolutem Alkohol enthält. In der Vorlage scheidet sich saures Vinylaminoxalat teils sofort aus, teils wird es durch Zusatz von Aether niedergeschlagen. Zur

[1]) Gabriel, Ber. XXI, 1049, 2664.

Reinigung wird das Salz in 96-procentigem Alkohol aufgenommen und mit Aether in feinen, farblosen Nadeln ausgefällt. Es ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Jodwismutjodkalium die für Vinylaminsalze charakteristischen, sechsseitigen Blättchen und mit Kalilauge das am Geruch erkennbare Vinylamin. Das Salz schmilzt bei 115° unter Zersetzung.

Analyse.

I. 0,1853 g Substanz gaben 0,2416 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.

II. 0,2080 g Substanz gaben 0,2733 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

III. 0,2052 g Substanz gaben 18,8 ccm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 24°.

Berechnet für $C_2H_3NH_2 . (COOH)_2$		Gefunden I.	II.	III.
C	36,1	35,6	35,8	—
H	5,3	5,5	5,4	—
N	10,5	—	—	10,3

2) γ-Brompropylaminbromhydrat, $CH_2Br . CH_2 . CH_2 . NH_2, HBr$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das ältere Verfahren von Gabriel und Weiner[1]) dem sub 1 angegebenen entsprechend modificiert.

50 g γ-Brompropylphtalimid wurden mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (s = 1,49) und 50 ccm Eisessig zwei Stunden auf 160—170° erhitzt. Der mit Wasser verdünnte und von der Phtalsäure befreite Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und unter

[1]) Gabriel und Weiner, Ber. XXI, 2671.

Zusatz von Aether in einer Kältemischung zur Krystallisation gebracht. Das ausfallende γ-Brompropylaminbromhydrat diente ohne weitere Reinigung zu den unten beschriebenen Umsetzungen.

3) β-Brompropylaminbromhydrat,
$CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2, HBr$.

Dieses Salz wurde aus dem käuflichen Allylamin genau nach Gabriel und Weiner[1]) dargestellt.

4) Anisylchlorid,
$CH_3O . C_6H_4 . COCl$.

Das Anisylchlorid wurde nach Cahours[2]) und Lossen[3]) durch allmälige Einwirkung der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf Anissäure bereitet. Der Zusatz der ersten Mengen Phosphorpentachlorid bewirkt nach dem Schmelzen der Anissäure stürmische Salzsäureentwicklung, die letzten Mengen müssen aber auf dem Wasserbade in Lösung gebracht werden. Nachdem das entstandene Phosphoroxychlorid bei 100° im luftverdünnten Raum abdestilliert ist, erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu langen, sehr niedrig schmelzenden Nadeln. Das so erhaltene Rohprodukt erwies sich für die folgenden Umsetzungen als genügend rein.

II. Substituierte Anisamide.

Bei der Darstellung der zu beschreibenden Anisamide wurde in folgender Weise verfahren:

1 Molekül Bromalkylamin und 1 Molekül Anisylchlorid werden in einem Kölbchen mit 2 Molekülen 12procentiger Natronlauge übergossen. Nach kurzer

[1]) Gabriel u. Weiner, Ber. XXIV, 3220.
[2]) Cahours, Ann. 70, 47.
[3]) Lossen, Ann. 175, 284.

Zeit tritt eine plötzliche Erwärmung ein; man sorgt durch Wasserkühlung dafür, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Die Wärmeentwicklung lässt nach zehn Minuten langem Schütteln nach; nun verdünnt man mit Wasser und saugt das sandige Reaktionsprodukt ab, verreibt es tüchtig mit verdünnter Natronlauge, wäscht mit Wasser aus und trocknet es über Schwefelsäure.

Die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig, da einerseits bei der kurzen Dauer der Einwirkung und der niedrigen Temperatur keine vollständige Umsetzung des Säurechlorides erfolgt, andererseits das entstandene Amid bei dieser Temperatur schon durch das Natriumhydrat weiter verändert wird.

Die einzelnen Amide sind im folgenden beschrieben:

1) β-Bromäthylanisamid,
$CH_3O \cdot C_6H_4CONHCH_2 \cdot CH_2Br$,

wurde aus 12 g β-Bromäthylaminbromhydrat, 10 g Anisylchlorid und 40 ccm Natronlauge erhalten. Das Rohprodukt lieferte aus wasserfreiem, heissem Benzol oder aus Essigester krystallisiert, das β-Bromäthylanisamid in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in Essigester und Benzol etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Analyse:

I. 0,2292 g Substanz gaben 0,3926 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.

II. 0,2170 g Substanz gaben 0,1574 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2NBr$	Gefunden I.	II.	
C	46,5	46,7	—	pCt.
H	4,7	4,8	—	»
Br	31,0	—	30,9	»

2) γ-Brompropylanisamid,
$CH_3OC_6H_4CONH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$,

erhält man aus 9 g γ-Brompropylaminbromhydrat, 7 g Anisylchlorid und 30 ccm Natronlauge. Der neue Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn und Essigester schwerer, in kaltem Wasser nicht löslich. Aus wasserfreiem Ligroïn krystallisiert er in weissen Nadeln, die bei 77,5° schmelzen.

Analyse:

I. 0,2146 g Substanz gaben 0,3794 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.

II. 0,2028 g Substanz gaben 0,1408 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2NBr$	Gefunden I.	II.	
C	48,5	48,2	—	pCt.
H	5,2	5,5	—	»
Br	29,4	—	29,5	»

3) β-Brompropylanisamid,
$CH_3OC_6H_4CONH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$,

wird aus 9 g β-Brompropylaminbromhydrat, 7 g Anisylchlorid und 30 ccm Natronlauge dargestellt. Das getrocknete Rohproduct löst man in heissem Benzol und fällt es mit Ligroïn aus. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben, wie bei den beiden vorherbeschriebenen Amiden.

Beim Umkrystallisieren lagert es sich in der Wärme leicht durch die im Lösungsmittel enthaltene geringe Menge Wasser in ein Oxazolinsalz um; dieses letztere wird dann durch Auswaschen der ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser entfernt. Die mit Ligroïn ausgefällten feinen Nadeln des Amids schmelzen bei 85°.

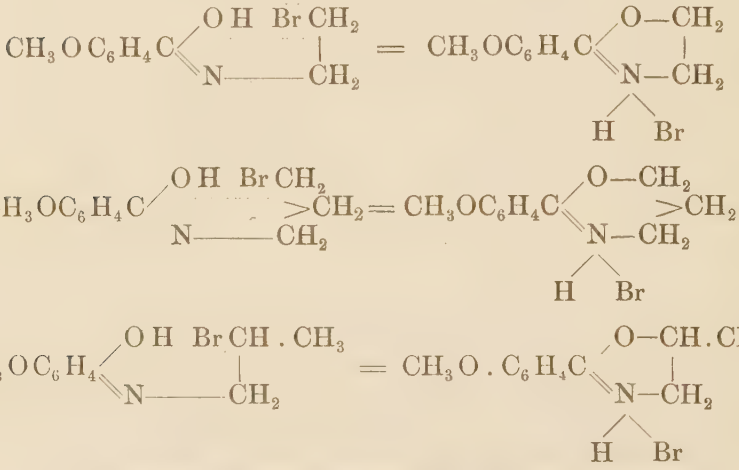
Analyse:

0,2202 g Substanz gaben 0,3942 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_2NBr$		Gefunden
C	48,5	48,8 pCt.
H	5,1	5,3 »

III. Oxazoline.

Die drei beschriebenen Amide setzen sich unter dem Einfluss von heissem Wasser oder Alkali im Sinne der folgenden Formeln um:



Von kaltem Wasser werden die Amide nicht gelöst; erwärmt man sie aber mit Wasser, so gehen sie bei 90° schnell in Lösung; auf Zusatz von Natronlauge fällt nunmehr die betreffende Oxazolinbase aus und kann dann mit Aether ausgeschüttelt werden. Dieses Verfahren giebt aber nur geringe Ausbeuten, weil die Oxazolinsalze in der Hitze unter Aufnahme von Wasser Amidoalkylanisate geben. Um diese weitere Reaktion zu vermeiden, wurde Wasser ganz ausgeschlossen und in folgender Weise verfahren:

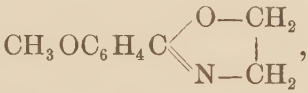
Man löste ein Molekül Alkylanisamid in wenig absolutem warmen Alkohol und fügte 1 Molekül alko-

holisches Kali hinzu; es schied sich Bromkalium aus. Man beendigt die Reaction durch einmaliges Aufkochen und verdunstet die abfiltrierte Flüssigkeit im Vakuumexsiccator, wobei die betreffende Base als Oel oder in Krystallen zurückbleibt.

Diese Basen riechen beim Erwärmen ähnlich wie Chinolin; in Wasser sind sie wenig, in Ligroïn ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Halogensalze sind in Wasser sehr leicht löslich und haben einen beissenden Geschmack; sie geben mit Pikrinsäure, Platinchlorid, Kaliumbichromat und Ferrocyankalium schwer lösliche, gefärbte Niederschläge.

Im folgenden sind Einzelheiten der Darstellungsweise und das Verhalten der verschiedenen Basen angegeben.

1) μ-Anisoxazolin,



wurde aus 7 g Bromäthylanisamid und 10 ccm 2,7-normaler alkoholischer Kalilauge dargestellt. Das bräunliche, krystallinische Rohprodukt schiesst aus heissem Ligroïn in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 63° an.

Analyse:

0,2192 g Substanz gaben 0,5422 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_2N$		Gefunden
C	67,8	67,5 pCt.
H	6,2	6,3 »

Das in Wasser unlösliche Pikrat schmilzt bei 192°. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1940 g Substanz 23,2 ccm Stickstoff bei 756 mm Barometerstand und einer Temperatur von 18°. Daraus berechnet sich N = 13,8 pCt., während die Formel

$$C_{10}H_{11}O_2NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$$

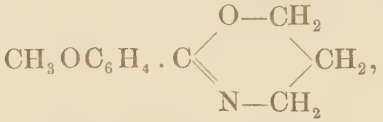
N = 13,8 verlangt.

Das Goldchloriddoppelsalz ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 164—166°. Bei der Analyse desselben hinterliessen 0,1428 g Substanz 0,0538 g Gold.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_2NAuCl_4$		Gefunden
Au	37,7	37,7 pCt.

Das Chlorhydrat der Base gab ferner mit Ferrocyankalium einen schwer löslichen, gelbgrünen Niederschlag, und mit Kaliumbichromat ein sich bei 116° zersetzendes Salz.

μ-Anispentoxazolin,



erhält man aus 5 g γ-Brompropylanisamid und 7 ccm alkoholischer Kalilauge (2,7 normal) als ein Oel, das man am besten durch das Bromhydrat reinigt. Letzteres giebt, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, Krystalle vom Schmelzpunkt 143°; bei seiner Analyse gaben

0,2256 g Substanz 0,4025 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$, HBr		Gefunden
C	48,5	48,6 pCt.
H	5,1	5,3 »

Das Pikrat schmolz bei 131 — 133° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2054 g Substanz gaben bei 762 mm Barometerstand und 19° C. 23,8 ccm Stickstoff.

Daraus findet man		Die Formel $C_{11}H_{13}O_2N, C_6H_2OH(NO_2)_3$ fordert
N	13,4 pCt.	N 13,3 pCt.

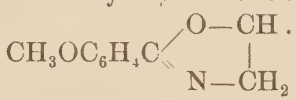
Zur Darstellung des Platindoppelsalzes wurde die Base aus ihrem Bromhydrat mit Natronlauge frei ge-

macht, mit Aether ausgezogen, in Salzsäure aufgenommen und mit Platinchloridlösung versetzt; das ausfallende, in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz schmolz unter Zersetzung bei 187 — 188°.

Bei seiner Verbrennung gaben 0,2688 g Substanz 0,0656 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 24,5	24,4 pCt.

3) β-Methyl-μ-Anisoxazolin,



Angewandte Mengen: 5 g β-Brompropylanisamid, 7 ccm 2,7 normaler alkoholischer Kalilauge. Die Base war ein Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Sie wurde wie das μ-Anispentoxazolin durch Ueberführung in das Bromhydrat und Krystallisation aus heissem, absoluten Alkohol gereinigt; das reine Bromhydrat schmilzt bei 179°.

Analyse:

0,2311 g Substanz gaben 0,4101 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N, HBr$	Gefunden
C 48,5	48,4 pCt.
H 5,1	5,2 »

Das Pikrat schmolz bei 177°; bei der Analyse gaben 0,1391 g Substanz 16,3 ccm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 21°.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	Gefunden
N 13,3	13,3 pCt.

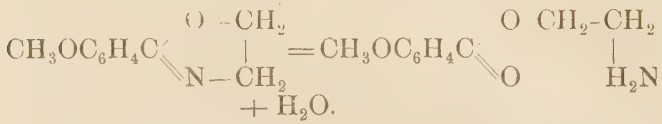
Das Platindoppelsalz dieser Base wurde wie das μ-Anispentoxazolinchloroplatinat erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 201°.

0,1188 g Substanz gaben 0,0290 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 24,5	24,4 pCt.

IV. Amidoalkylanisate.

Wie oben erwähnt, lösen sich die substituierten Anisamide in heissem Wasser unter Umlagerung zu Oxazolinbromhydraten auf. Durch weitere Einwirkung des heissen Wassers verwandeln sich diese Oxazolinsalze unter Wasseraufnahme in Amidoalkylanisate, z. B. gemäss der Gleichung



$$CH_3OC_6H_4C\begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ N-CH_2 \end{matrix} = CH_3OC_6H_4C\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2N \end{matrix} + H_2O.$$

Diese Basen bilden, gleich den Oxazolinen, wohl charakterisierte Halogensalze, deren Geschmack zum Unterschiede von dem beissenden der Oxazolinsalze ein rein salziger ist; die Basen sind in Wasser etwas, leicht in Alkohol und Aether löslich; ihre Chlor- und Bromhydrate sind in Wasser sehr leicht, die Pikrate und Platindoppelsalze nicht löslich; auch konnte ein schwer lösliches Bichromat erhalten werden, während die bisher dargestellten Amidoalkylbenzoate und Toluylate keine Fällung mit Kaliumbichromat gaben.

Zur Darstellung dieser Basen wurden 5 g reines Bromalkylanisamid mit je 50 ccm Wasser 3 — 4 mal auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator zu einer festen Salzmasse, die man aus absolutem Alkohol, wenn nötig unter Zusatz von Aether, umkrystallisierte.

Aus der concentrierten wässerigen Lösung dieses Salzes wurde durch Zusatz von Kaliumhydrat die Base abgeschieden.

1) β-Amidoäthylanisat,
$CH_3O \cdot C_6H_4COOC_2H_4 \cdot NH_2$.

Das aus β-Bromäthylanisamid erhaltene Bromhydrat der genannten Base lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 199 — 200°. Mit Kaliumhydrat liess sich eine feste Base frei machen, die mit Aether ausgeschüttelt, aus Ligroïn in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 52° anschoss. Das leichter als die Base zu reinigende Bromhydrat wurde analysiert und es gaben:

I. 0,2345 g Substanz 0,3775 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.
II. 0,1652 g Substanz wurden in wässeriger Lösung mit Silbernitrat gekocht und lieferten 0,1088 g Bromsilber.
III. 0,2148 g Bromhydrat gaben, ebenso behandelt, 0,1440 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N,HBr$	Gefunden I.	II.	III.	
C 43,5	43,9	—	—	pCt.
H 5,1	5,3	—	—	»
Br 29,0	—	28,1	28,5	»

Das schwer lösliche Pikrat schmolz bei 173°; bei seiner Analyse gaben:

0,1971 g Substanz 22,7 ccm Stickstoff bei 770 mm Barometerstand und 21°.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	Gefunden
N 13,2	13,3 pCt.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes wurde die aus dem Bromhydrat mit Kalilauge frei gemachte Base in Aether aufgenommen, nach dem Verjagen desselben in Salzsäure gelöst und mit Platinchloridlösung versetzt. Das schwer lösliche Chloroplatinat schmolz bei 217°.

2) γ-Amidopropylanisat, $CH_3OC_6H_4 . COOC_3H_6NH_2$.

γ-Brompropylanisamid lieferte ein Bromhydrat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 95—97° schmolz.

Analyse:

0,2392 g Substanz gaben 0,3998 g CO_2 und 0,1176 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N, HBr$	Gefunden
C 45,5	45,6 pCt.
H 5,5	5,5 »

Das Pikrat der Base schmilzt bei 161—162°. Bei seiner Analyse gaben:

0,2078 g Substanz 24,0 ccm Stickstoff bei 24° und 753 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	Gefunden
N 12,8	12,8 pCt.

Das Platindoppelsalz der Base wurde in derselben Weise erhalten, wie das β-Amidoäthylanisatchloroplatinat; sein Schmelzpunkt war 205°.

0,1042 g Substanz hinterliessen 0,0248 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{15}O_3N)_2, H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 23,5	23,8 pCt.

3) β-Amidopropylanisat, $CH_3O . C_6H_4COOCH_2 . CH(CH_3) . NH_2$.

Das aus β-Brompropylanisamid erhaltene Bromhydrat dieser Base liess sich nur schwierig aus absolutem Alkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisieren; es schoss in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 164—167° an.

Analyse:

0,2130 g Substanz gaben 0,3560 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N,HBr$	Gefunden
C 45,5	45,6 pCt.
H 5,5	5,6 »

Das Pikrat dieser Base ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 189°.

0,1378 g Substanz gaben 15,3 ccm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 21° Celsius.

Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N_1C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	Gefunden
N 12,8	12,7 pCt.

Das wie bei den vorher beschriebenen Anisaten dargestellte Chloroplatinat dieser Base schmolz unter Zersetzung bei 213°.

0,2567 g Substanz hinterliessen 0,0596 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{15}NO_3)_2, H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 23,5	23,2 pCt.

B. Thiazolin und Penthiazolin.

Thioanisamid,
$CH_3O \cdot C_6H_4CSNH_2$.

Das zur Darstellung des Thioanisamids erforderliche Anisnitril bereitete ich durch Destillation von Anissäure mit Rhodanblei.

20 g Anissäure wurden mit 45 g Rhodanblei im Mörser gut verrieben und in einer tubulierten Retorte mit Thermometer über freier Flamme erhitzt. Die Masse schwärzt sich und kommt unter Ausstossung brennbarer Dämpfe allmählich in Fluss. Man lässt den Inhalt ungefähr 15 Minuten unter Rückfluss sieden, treibt ihn dann über und erhält bei 245 — 255° ein schwach gelbliches, unangenehm süsslich riechendes Oel, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Mit ver-

dünntem Alkali gekocht und mit Aether ausgezogen, giebt dieses Oel Anisnitril in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. der Theorie.

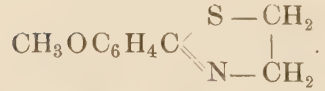
Zur Bereitung des Thioanisamides werden 10 g Anisnitril im Rohr mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak und 30 ccm absolutem Alkohol übergossen, die Flüssigkeit mit trocknem Schwefelwasserstoff abgesättigt und im zugeschmolzenen Rohr dreiviertel Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbliche Masse, die aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, das Thioanisamid in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 148—149° liefert.

Analyse:

0,2318 g Substanz gaben 0,4894 g CO_2 und 0,1154 g H_2O.

Berechnet für C_8H_9NOS	Gefunden
C 57,6	57,6 pCt.
H 5,5	5,5 »

μ-Anisthiazolin.



5 g Thioanisamid werden mit 50 g trocknem Aethylenbromid in einem gut getrockneten Kolben mit Luftkühlrohr erhitzt. Es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, die sich bald durch Ausscheidung von Krystallen trübt; bei höherer Temperatur wird sie wieder klar und beginnt beim Sieden Bromwasserstoff auszustossen. Wenn nach einer halben bis drei viertel Stunde die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und zieht das hierbei sich ausscheidende Bromhydrat der neuen Base mit heissem Wasser aus. Aus der wässerigen, vom Aethylenbromid

befreiten Schicht fällt man mit Alkali die Base, nimmt sie in Aether auf und krystallisiert aus Ligroïn um. Sie liefert wohl ausgebildete, messbare Krystalle von gelblicher Farbe, die bei $54^1/_2{}^0$ C. schmelzen.

Analyse:

0,1976 g Substanz gaben 0,4478 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ONS$	Gefunden
C 61,9	61,8 pCt.
H 5,7	5,9 «

Die Base ist in Wasser schwer, in Ligroïn besser, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie besitzt den charakteristischen Thiazolingeruch und ist mit Wasserdämpfen schwer und nicht ohne Zersetzung flüchtig.

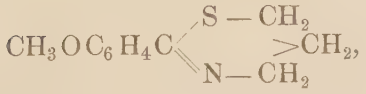
Das Pikrat der Base schmilzt bei 187°. Bei seiner Verbrennung gaben 0,1914 g Substanz 22,5 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm Barometerstand; daraus berechnet sich N = 13,5 pCt., während die Formel $C_{10}H_{11}ONS, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ N = 13,3 pCt. fordert.

Das Chloroplatinat schmolz unter Zersetzung bei 213°.

0,2890 g Substanz hinterliessen 0.0698 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{11}ONS)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 24,4	24,2 pCt.

μ-Anispenthiazolin,



wurde analog dem μ-Anisthiazolin bereitet; es empfahl sich jedoch, diese Base durch Umkrystallisieren ihres Halogenhydrates zu reinigen, da sie selbst durch Kry-

stallisation nur schwer von den Nebenprodukten befreit werden konnte.

2 g Thioanisamid wurden mit 10 g Trimethylenchlorobromid zum Sieden erhitzt, so lange die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung dauerte. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle des ausgeschiedenen Halogenhydrates abgesaugt, mit Aether gewaschen und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dieses Salz schmolz bei 197—198°; die daraus frei gemachte Base wurde in Aether aufgenommen und aus heissem Ligroïn in gut ausgebildeten, wasserklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 46° erhalten.

Analyse:

0,2032 g Substanz gaben 0,4732 g CO_2 und 0,1178 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ONS$	Gefunden
C 63,8	63,5 pCt.
H 6,3	6,4 »

Im Verhalten stellt sich die Base dem α-Anisthiazolin an die Seite; aus der Reihe ihrer Salze wurden das Pikrat und Chloroplatinat untersucht.

Das Pikrat schmilzt bei 107—108° und ist in Wasser schwer löslich. Bei der Analyse lieferten

0,1838 g Substanz 20,8 ccm Stickstoff bei 18° und 755 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{11}H_{13}ONS, C_4H_2(OH)(NO_2)_3$	Gefunden
N 12,8	13,0 pCt.

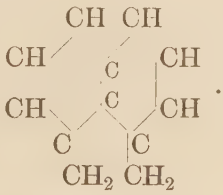
Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

0.2756 g Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0,0656 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{13}ONS)_2H_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23,6	23,8 pCt.

Ueber das Binaphtylenthiophen und Trinaphtylenbenzol.

Das von Berthelot entdeckte Acenaphten ist ein Kohlenwasserstoff, der aus einem Naphtalinkern und einer Aethylengruppe besteht, wie es die folgende Formel andeutet



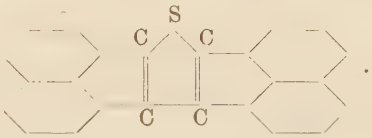
Dass die Aethylengruppe die Kohlenstoffatome 1 und 8 verknüpft, geht aus einer Arbeit von Bamberger und Philipp über $\alpha\alpha'''$ Nitronaphtoësäure [1]) hervor. Blumenthal hat gezeigt [2]), dass dieser Kohlenwasserstoff bei der Destillation über Bleioxyd zwei Wasserstoffatome verliert und in Acenaphtylen

übergeht; es ist ihm indessen nicht gelungen, auch die beiden letzten Wasserstoffatome der Aethylengruppe unter Einführung einer dritten Bindung zu entfernen.

[1]) Berichte XX, 237.
[2]) Berichte VII, 1092.

Ich habe nun die Einwirkung erhitzten Schwefels auf das Acetnaphten geprüft in der Erwartung, ebenfalls zu wasserstoffärmeren Verbindungen zu gelangen. In der That erhielt ich einen Körper von der Formel $(C_{12}H_6)_2x$, der also vier Wasserstoffatome weniger enthält, als das Acenaphten; als Hauptprodukt entstand indessen eine schwefelhaltige Substanz, der die Formel $C_{24}H_{12}S$ zukommt.

Bezüglich der Bildungsweise und der Constitution dieser beiden Körper möchte ich folgendes bemerken: V. Meyer hat gezeigt[1]), dass sich beim Einleiten von Aethylen oder Acetylen in siedenden Schwefel Thiophen bildet. Nimmt man nun an, dass sich durch die oxydierende Wirkung des Schwefels zuerst Acenaphtylen bildet, und dass dieses dann wie ein Aethylenderivat mit dem Schwefel reagirt, so kommt man zu der Formel



Ich möchte den Körper daher Binaphtylenthiophen nennen.

Das schwefelfreie Nebenprodukt enthält zwei Atome Wasserstoff weniger, als das Acenaphtylen; man könnte es daher zunächst als Acetylenderivat auffassen

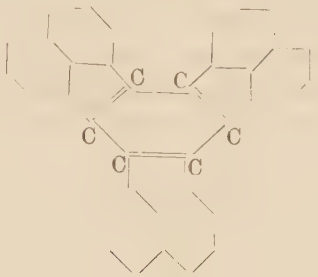
Eine stereochemische Betrachtung macht diese Formel aber sehr unwahrscheinlich[2]): die starke Acetylen-

[1]) Berichte XVI, 2176.

[2]) v. Baeyer, Berichte XVIII, 2279.

spannung in der angelagerten Gruppe würde noch wesentlich vermehrt werden dadurch, dass die zum Naphtalinkern gehende vierte Valenz um fast 90° aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden müsste.

Die Pikrinsäureverbindung dieses neuen Kohlenwasserstoffs zeigte, dass seine Molekularformel $(C_{12}H_6)_3$ ist. Nimmt man nun an, dass sich diese Condensation zum dreimal grösseren Molekül in ähnlicher Weise vollzogen hat, wie sich drei Acetylengruppen zum Benzol zusammenschliessen, so ergiebt sich die Formel:



Der Körper könnte demnach Trinaphtylenbenzol genannt werden.

Eine weitere Stütze finden diese beiden Constitutionsformeln in folgenden Beobachtungen: Der Schwefelkörper gab bei seiner Oxydation über 50 pCt. derjenigen Menge Naphtalsäureanhydrid, die sich aus folgender Gleichung berechnet:

$$C_{24}H_{12}S + 9O = 2C_{12}H_6O_3 + SO_3.$$

Hieraus folgt, dass der Schwefel in keinem der beiden Naphtalinkerne gestanden haben kann. In Rücksicht hierauf bleibt dann nur noch die oben angeführte Thiophenformel wahrscheinlich; denn dass zwei Acenaphtylenreste durch ein vierwertiges Schwefelatom verknüpft sind, ist kaum anzunehmen.

Für die oben angegebene Constitutionsformel des schwefelfreien Körpers $C_{36}H_{18}$ spricht ebenfalls besonders

sein Verhalten bei der Oxydation: er ist gegen Chromsäuregemisch sehr beständig. Acenaphten, Acenaphtylen und Binaphtylenthiophen werden leicht und vollständig von Natriumbichromat und Eisessig zu Naphtalsäure oxydiert; das Trinaphtylenbenzol blieb indessen selbst bei anderthalbtägigem Behandeln mit der siedenden Chromsäuremischung unverändert: die Acetylenkohlenstoffatome sind offenbar durch das Zusammenschliessen zum Benzolring sehr widerstandsfähig gegen Oxydation geworden.

Durch die Symmetrie seiner Constitution schliesst sich das Trinaphtylenbenzol an die schon bekannten hohen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, Picen, Chrysen etc. an, deren Bau von Bamberger[1]) als ebenfalls symmetrisch nachgewiesen ist.

[1]) Bamberger, Berichte XXVI, 1745, 1751.

Experimenteller Teil.

Binaphtylenthiophen $C_{24}H_{12}S$.

31 g Acenaphten und 16 g Schwefel werden in einem kleinen Kolben mit weitem Luftkühlrohr auf 190—200° erhitzt, am besten in einem mit Nitrobenzol gefüllten Luftbade. Nachdem die ganze Masse geschmolzen ist, beginnt eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung, die nach Verlauf von etwa fünf Stunden sehr abnimmt. Nun lässt man das krystallinisch erstarrte Reaktionsprodukt erkalten und zieht es dann zur Entfernung des unveränderten Acenaphtens mit der fünffachen Menge käuflichen Xylols auf dem Wasserbade aus. Der abgesaugte Rückstand wird mit 20 Teilen Xylol eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und heiss filtriert; das Ungelöste, ein schmutzig gelbes Pulver, enthält Trinaphtylenbenzol. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten ziemlich reines Binaphtylenthiophen vom Schmelzpunkt 270—272° aus; unter dem Mikroskop erkennt man derbe, tiefrote Spiesse, zwischen denen sich hin und wieder gelbe Nadeln von Trinaphtylenbenzol finden. Um reines Binaphtylenthiophen zu erhalten, muss man entweder noch zweimal aus 15 Teilen Xylol krystallisieren, oder man erhitzt das trockene Gemisch, wobei das Binaphtylenthiophen in kleinen zinnoberroten Nädelchen sublimiert. Die Sublimation wird zweckmässig in der Weise vorgenommen, dass man die Substanz auf eine flache Schale

bringt, darüber einen niedrigen Glasdreifuss stellt, auf diesen ein Uhrglas legt, und das Ganze, von einem Becherglase überdeckt, auf einem Sandbade bis zum Schmelzen der Substanz erhitzt; bei dieser Anordnung kann das einmal Sublimierte nicht wieder in die Hauptmasse zurückfallen.

Das reine Binaphtylenthiophen schmolz bei 275 bis 276° (uncorr.); bei seiner Analyse gaben:

I. 0,1590 g Substanz, 0,5048 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.

II. 0,2154 g Substanz, 0,6844 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.

III. 0,0713 g Substanz, 0,0485 g Bariumsulfat.

Berechnet für $C_{24}H_{12}S$		Gefunden I	II	III	
C	86,8	86,6	86,7	—	pCt.
H	3,6	3,8	3,9	—	«
S	9,6	—	—	9,3	«
	100,0.				

Der Körper ist in Wasser nicht, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, etwas besser in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Toluol, Xylol, Anilin und Nitrobenzol.

Das Binaphtylenthiophen kann mit 33 procentiger Kalilauge gekocht werden, ohne dass sich Schwefelkalium nachweisen lässt. Mit koncentrierter Schwefelsäure giebt es eine violette Lösung, deren Färbung später in Braun übergeht; in rauchender Schwefelsäure löst es sich sofort mit brauner Farbe. Brom gab Additionsprodukte, die indessen bisher nicht rein dargestellt werden konnten.

Die Reduktion des Binaphtylenthiophens mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160—170° lieferte geringe Mengen einer schwefelfreien Substanz, die eine bei 214—216° schmelzende Pikrinsäureverbindung gab.

Oxydation.

1 g Binaphtylenthiophen wurde mit 10 g Natriumbichromat und 100 ccm Eisessig 24 Stunden im Sieden erhalten. Es hatten sich 0,6 g Naphtalsäureanhydrid gebildet, welches, aus koncentrierter Salpetersäure umkrystallisiert, bei 269° (unkorrig.) schmolz, während der korrigierte Schmelzpunkt der reinen Substanz nach Graebe[1]) 274° ist.

Binaphtylenthiophenpikrinsäure, $C_{24}H_{12}S \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Bringt man Lösungen von Binaphtylenthiophen und Pikrinsäure in Schwefelkohlenstoff zusammen, so fallen sofort rotbraune Nadeln von Binaphtylenthiophenpikrinsäure aus. Da die Analyse der abfiltrierten Krystalle wider Erwarten auf eine Verbindung von zwei Molekülen Pikrinsäure auf ein Molekül Binaphtylenthiophen stimmte, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass auf ein Molekül Binaphtylenthiophen ein Molekül Pikrinsäure vorhanden war. Trotzdem wurde auch in diesem Falle dieselbe Verbindung erhalten. Sie wurde nach starkem Absaugen und Trocknen direkt analysiert, da sie beim Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff zerlegt wird; angesichts der sehr verdünnten Lösungen (0,75 g Binaphtylenthiophen und 0,5 g Pikrinsäure auf je 500 ccm Schwefelkohlenstoff) können, trotzdem das Auswaschen unterbleiben musste, keine erheblichen Mengen der Ausgangssubstanzen beigemischt gewesen sein.

Analyse:

I. 0,2180 g Substanz gaben bei 24° und 755 mm Barometerstand 19,8 ccm Stickstoff.

II. 0,2312 g Substanz gaben 21,8 ccm Stickstoff bei 29° und 756 mm Barometerstand.

III. 0,1055 g Substanz gaben 0,0315 g Baryumsulfat.

[1]) Graebe, Berichte XXV, 654.

	Berechnet für $C_{24}H_{12}S[C_6H_2(OH)(NO_2)_3]_2$	Gefunden I.	II.	III.
N	10,6	10,1	10,2	— pCt.
S	4,1	—	—	4,1 »

Die Verbindung ist sehr unbeständig, von heissem Wasser wird sie sofort in ihre Bestandteile gespalten; beim Erhitzen für sich verändert sich ihre braune Farbe bei etwa 120° in schmutzig gelb; der bei 245° beobachtete Schmelzpunkt ist daher wahrscheinlich der durch die Pikrinsäurebeimischung erniedrigte Schmelzpunkt des Binaphtylenthiophens.

Trinaphtylenbenzol, $C_{36}H_{18}$.

Den bei der Darstellung des Binaphtylenthiophens verbleibenden Rückstand kocht man noch zweimal mit 20 Teilen Xylol aus. Man erhält ein grünlich gelbes Pulver, welches, aus der fünfhundertfachen Menge siedenden Xylols oder aus Amylbenzoat umkrystallisiert, haarfeine, lebhaft goldgelb gefärbte Nädelchen liefert, deren Analyse auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{2n}H_n$ stimmte.

I. 0,2000 g Substanz gaben 0,7026 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.
II. 0,1822 g Substanz gaben 0,6406 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

	Berechnet für $C_{2n}H_n$	Gefunden I.	II.
C	96,0	95,8	85,9 pCt.
H	4,0	4,3	4,2 »
	100,0	100,1	100,1 pCt.

Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt oberhalb 360°. Es wurde versucht, denselben farblos

zu erhalten; indessen wurde durch Umkrystallisieren, ähnlich wie es Graebe beim Dibiphenylenäthern[1]) fand, die Farbe nicht geschwächt; beim direkten Vergleich eines einmal umkrystallisierten mit einem viermal umkrystallisierten Produkt liess sich kein Unterschied in der Färbung wahrnehmen.

Die Lösungsverhältnisse des Körpers sind denen des Binaphtylenthiophens ähnlich; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich, in geringem Maasse löst er sich in Schwefelkohlenstoff (1 : 2000), in siedendem Xylol (1 : 500), Anilin, Nitrobenzol und Amylbenzoat mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz: Concentrierte Schwefelsäure greift den Körper in der Kälte nicht an; rauchende Schwefelsäure löst ihn mit dunkler, braungrüner Farbe. In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom versetzt, bildet er dunkel gefärbte Additionsprodukte, welche auf dem Wasserbade unter Gelbfärbung einen Teil ihres Broms verlieren.

Oxydation.

0,5 g Trinaphtylenbenzol wurden mit 5 g Natriumbichromat und 50 ccm Eisessig im Oelbade zum Sieden erhitzt. Der Körper blieb trotz anderthalbtägigen Kochens anscheinend völlig unverändert; es liess sich weder eine Säure, noch ein Keton nachweisen, dagegen löste sich der Rückstand in siedendem Amylbenzoat klar auf, und diese Lösung schied beim Erkalten die charakteristischen Nädelchen von Trinaphtylenbenzol aus. Der Grund für die Beständigkeit des Körpers dürfte nicht in seiner Unlöslichkeit liegen, da Binaphtylenthiophen bei ungefähr gleichen Lösungsverhältnissen schon in 24 Stunden fast vollständig oxydiert war.

---

[1]) Ber. XXV, 3147.

Trinaphtylenbenzolpikrinsäure,

$C_{36}H_{18}.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Das Molekulargewicht des neuen Kohlenwasserstoffs konnte wegen seines hohen Siedepunktes und seiner geringen Löslichkeit nach physikalischen Methoden nicht bestimmt werden; es wurde hierzu eine additionelle Verbindung mit Pikrinsäure benutzt. Man gewinnt diese Verbindung am bequemsten, wenn man äquivalente Mengen zweier kalt gesättigten Lösungen von Trinaphtylenbenzol und Pikrinsäure in Schwefelkohlenstoff vermischt, 24 Stunden stehen lässt und die meist fest an der Gefässwand sitzenden, dunkel violetten Krystalle sammelt und gut absaugt; Auswaschen ist nicht angängig, da auch diese Substanz, wie die Binaphtylenthiophenpikrinsäure, sich mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zersetzt. Wie die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigt, sind indessen hierbei Spuren der Ausgangssubstanzen beigemischt. Um letzteres zu vermeiden, wurden 0,5 g Trinaphtylenbenzol in einem Liter Schwefelkohlenstoff kalt gelöst, ebenso 0,5 g Pikrinsäure in der gleichen Menge; die filtrirten Lösungen wurden je mit einem halben Liter Schwefelkohlenstoff verdünnt und darauf mit einander vermischt; nach 24stündigem Stehen konnten 0,1 g Trinaphtylenbenzolpikrinsäure gewonnen werden.

Analyse:

I. 0,0804 g Substanz gaben 4,6 ccm Stickstoff bei 30^0 und 754 mm Barometerstand.

II. 0,1760 g Substanz gaben 0,4778 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.

III. 0,0996 g Substanz gaben 0,2700 g CO_2 und 0,0326 g H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{18}.C_6H_2.OH.(NO_2)_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	74,2	—	74,0	73,9 pCt.
H	3,1	—	3,4	3,6 »
N	6,2	6,2	—	— »

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, gegen 300°, ist ebenso wie bei der Binaphtylenthiophenpikrinsäure wahrscheinlich nichts anderes als der durch Beimischung von Pikrinsäure erniedrigte Schmelzpunkt des Trinaphtylenbenzols.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Universitätslaboratorium im Anfang des Jahres 1893 begonnen und im Sommersemester desselben Jahres zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. E. Fischer, für das meinen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen. Insbesondere bin ich Herrn Prof. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge und die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit zu vielem Danke verpflichtet.

Thesen.

I.

Das Petroleum ist animalischen Ursprungs.

II.

Die von Merling für das Tropin aufgestellte Constitutionsformel ist der von Ladenburg vorzuziehen.

III.

Das Wassergas ist berufen, das Leuchtgas aus den meisten Betrieben zu verdrängen.

Vita.

Natus sum, Paulus Rehländer, Berolinensis die XXV. mensis Augusti a. MDCCCLXIX, patre Guilelmo, matre Emilia, e gente Teske, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum Berolini in schola communali CXLIV imbutus, duodecim annos natus in quintam classem gymnasii realis quod dicitur »Falk« receptus sum.

Vere a. LXXXIX maturitatis testimonium adeptus civibus universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum ibique per novem semestria studiis me dedi cum aliis tum chemicis, physicis, philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Arons, du Bois-Reymond, Dilthey, Döring, Fischer, Fock, Friedheim, Fuchs, Gabriel, Hartmann, Helmert, Hettner, de Hofmann (†), Knoblauch, Kötter, Kundt, Marckwald, Neesen, Paulsen, Pernet, Planck, Rammelsberg, Tiemann, de Treitschke, Wichelhaus.

Exercitationibus et chemicis et physicis interfui in laboratoriis virorum praeclarissimorum:

Fischer, de Hofmann, Kundt, Rammelsberg.

Quibus omnibus praeceptoribus quantum debeam, animo gratissimo semper reminiscar.